

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09052777
PUBLICATION DATE : 25-02-97

APPLICATION DATE : 10-08-95
APPLICATION NUMBER : 07225892

APPLICANT : TOKAI CARBON CO LTD;

INVENTOR : HIRABAYASHI MASAYUKI;

INT.CL. : C04B 35/83 C04B 35/52 C04B 35/80 C04B 41/87

TITLE : PRODUCTION OF OXIDATION RESISTANT C/C COMPOSITE MATERIAL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an oxidation resistant C/C composite material on which an SiC coating film can be stably and tightly formed.

SOLUTION: Prepreg formed by impregnating a liq. matrix resin into a fabric of carbon fibers is laminate-molded, cured and carbonized by firing to produce a C/C composite material and an SiC coating film having a functional gradient is formed on the composite material as a base material by bringing gaseous SiO into contact with the surface of the material and converting the SiO into SiC. In this method, prepreg layers positioned at the outermost layer parts (top and bottom layers) are formed using fabrics of carbon fibers woven from tow consisting of a larger number of filaments than tow for inner prepreg layers and a C/C composite material having a composite structure produced by laminating the prepreg layers is used as the base material.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-52777

(43) 公開日 平成9年(1997)2月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	35/83		C 0 4 B 35/52	E
	35/52		41/87	V
	35/80		35/52	B
	41/87		35/80	K

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-225892

(22) 出願日 平成7年(1995)8月10日

(71) 出願人 000219576

東海カーボン株式会社

東京都港区北青山1丁目2番3号

(72) 発明者 平林 昌之

東京都港区北青山一丁目2番3号 東海カ

ーボン株式会社内

(54) 【発明の名称】 耐酸化性C/C複合材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 SiC被膜を安定強固に被覆形成することのできる耐酸化性C/C複合材の製造方法を提供すること。

【解決手段】 炭素繊維織布にマトリックス樹脂液を含浸したブリブレグを積層成形し硬化および焼成炭化したC/C複合材の基材面にSiOガスを接触させてコンバージョン法により傾斜機能を有するSiC被膜を形成する方法において、最外層部(最上層および最下層)に位置するブリブレグを内部のブリブレグ層よりフィラメント数の多いトウで編組した炭素繊維織布を用いて積層した複合組織のC/C複合材を基材とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素繊維織布にマトリックス樹脂液を含浸したブリブレグを積層成形し硬化および焼成炭化したC/C複合材を基材とし、該基材面にSiO₂ガスを接触させてコンバージョン法により傾斜機能を有するSiC被膜を形成する方法において、最外層部（最上層および最下層）に位置するブリブレグを、内部のブリブレグ層よりフィラメント数の多いトウで編組した炭素繊維織布を用いて積層した複合組織のC/C複合材を基材とすることを特徴とする耐酸化性C/C複合材の製造方法。

【請求項2】 最外層部（最上層および最下層）のブリブレグにおける炭素繊維トウのフィラメント数を、内部のブリブレグにおける炭素繊維トウのフィラメント数の2倍以上である炭素繊維織布を用いて積層した複合組織のC/C複合材を基材とする請求項1記載の耐酸化性C/C複合材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンバージョン法によりC/C複合基材の表層部にSiC被膜を安定強固に被覆形成した材質強度に優れる耐酸化性C/C複合材（炭素繊維強化炭素複合材）の製造方法に関する。

【0002】C/C複合材は、卓越した比強度、比弾性率を有するうえに1000℃以上の高温においても優れた耐熱性および化学的安定性を備えているため、航空宇宙用をはじめ高温過酷な条件で使用される各種の構造部材として注目されている。しかし、C/C複合材は実質的に炭素材料である関係で500℃以上の大気雰囲気下では酸化が進行し、材質劣化を招く固有の欠点がある。このため、C/C複合材の表面に酸化抵抗性のある被覆を施して耐酸化性を改善する試みが従来から盛んに行われており、例えば炭化珪素、窒化珪素、ジルコニヤ、アルミナ等の耐熱セラミックス系物質によって被覆処理する方法が数多く開発されている。このうち、被覆層の形成操作、性状特性など技術的、経済的な面から炭化珪素の被膜形成が最も工業性に適している。

【0003】

【従来の技術】従来、C/C複合基材の表面にSiCの被覆を施す方法として、気相反応により生成するSiCを直接沈着させるCVD法（化学的気相蒸着法）と、基材の炭素を反応源に利用してSiO₂ガスと反応させることによりSiCに転化させるコンバージョン法が知られている。このうち、前者のCVD法を適用して形成したSiC被膜層は組織の緻密性は極めて高いが、基材との界面が明確に分離している関係で、熱衝撃を与えるとC/C複合基材とSiC被膜層との熱膨張差によってSiC被膜層が剥離し易い欠点がある。この層間剥離現象は、C/C複合基材とSiC被膜層との熱膨張差が大きく、最大歪みが追従できないことに起因して起こるものであるから、C/C複合基材面をSiCの熱膨張率に近

似するように改質すれば軽減化させることができる。このような観点から、C/C複合基材面に気相熱分解法により熱分解炭素層を形成し、ついでCVD法またはCVI法でSiCを被覆する方法（特開平2-111681号公報）が提案されているが、操作の煩雑性に見合う程の十分な高温酸化抵抗性は期待できない。

【0004】これに対し、後者のコンバージョン法は珪素源と炭材を加熱反応させて生成するSiO₂ガスとC/C複合材を構成する炭素組織とを反応させ、C/C複合材の表層部の表面から内部にかけて漸次SiC化する機構に基づくものであるから、形成されるSiC被膜層はSiC化の度合いが材質内部に向かうに従って次第に減少する連続的な傾斜機能組織を呈する。したがって、CVD法により形成されるSiC被膜層のように明確な層間がなく、熱衝撃を受けても層間界面剥離を生じることがない利点がある。しかし、その反面、表層部におけるSiC被膜層の緻密度合いが低下するうえに、反応時、被膜層に微小なクラックが発生し、十分な耐酸化性を付与できない欠点がある。

【0005】このため、C/C基材の表面に予めコンバージョン法によりSiC被膜層を形成し、これをベース層としてその上に各種の被覆層を積層して耐酸化性能を向上させる試みが提案されている。例えば微小クラックをガラスシール層で目詰めする方法として、C/C基材の表面に、SiC被覆層、SiO₂微粒被覆層、SiO₂ガラス被覆層またはB₂O₃ガラス被覆層もしくはB₂O₃・SiO₂ガラス被覆層が3層状に積層被覆された構造の耐酸化性C/C材とその製造方法（特開平4-42883号公報、特開平4-187583号公報、特開平4-243989号公報、特開平4-243990号公報、特開平4-43366号公報、特開平5-70228号公報、特開平5-229886号公報、特開平5-330961号公報、特開平6-48872号公報、特開平6-144967号公報、特開平6-247782号公報など）が知られている。

【0006】これらの多層化被覆手段によればC/C複合材の耐酸化性能を効果的に向上させることが可能となるが、ベース層として形成するコンバージョン法によるSiC被膜が厚くなるとC/C基材の内部組織までSiC化が進行して、C/C基材の材質強度の低下を招く問題がある。すなわち、コンバージョン法による被覆段階においては、SiO₂ガスはC/C基材の表面から組織内部に浸透拡散しながらC/C基材組織をSiCに転化していくため、C/C複合材の表面ばかりでなく、比較的深い組織内部までSiC化が進行して基材組織、とくにSiC化し易いマトリックス炭素部分を優先的に珪化して基材組織全体を脆弱化させ、更に、C/C複合基材との熱膨張差によってクラックの発生度合いが増大する。

【0007】上記の問題点を解消し、ベース層となるコンバージョン法によるSiC被覆形成を表層部に留めて組織内部の材質劣化を防止する手段として、多層被覆工

程時のC/C複合基材として、表面部分にポリアクリルニトリル系の炭素繊維層が介在し、内部はピッチ系の炭素繊維により形成された複合組織とする耐酸化性炭素繊維強化炭素材の製造方法（特願平5-273108号）や、SiC被膜を形成する表層部分の炭素繊維体積含有率(Vf)が内部に比べて高く、かつ前記の炭素繊維体積含有率(Vf)が少なくとも65%の複合組織とする耐酸化性C/C複合材の製造方法（特開平6-144968号公報）が本出願人によって開発されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、上記の先行技術とは異なる観点からコンバージョン法によるC/C基材の表層部にSiC被膜層を安定強固に形成する方法について検討を進めた結果、C/C複合基材の最外層部におけるマトリックス炭素の偏在度合を内部層に比べて相対的に大きくすると、コンバージョン法によるSiC被覆層の形成が組織内部まで進行しないうえ、SiC被覆層と内部のC/C基材組織とがSiC化層のアンカー効果（投錨効果）により強固に結合することを確認した。

【0009】本発明は、上記の知見に基づいて開発されたもので、その目的とするところは内部組織の材質低下を伴うことなく、コンバージョン法によりC/C複合基材の表層部に安定強固なSiC被覆層を形成することができる耐酸化性C/C複合材の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明による耐酸化性C/C複合材の製造方法は、炭素繊維織布にマトリックス樹脂液を含浸したプリプレグを積層成形し硬化および焼成炭化したC/C複合材を基材とし、該基材面にSiOガスとを接触させてコンバージョン法により傾斜機能を有するSiC被膜を形成する方法において、最外層部（最上層および最下層）に位置するプリプレグを、内部のプリプレグ層よりフィラメント数の多いトウで編組した炭素繊維織布を用いて積層した複合組織のC/C複合材を基材とすることを構成上の特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】C/C複合基材は、炭素繊維織布にマトリックス樹脂液を浸漬または塗布などにより含浸して半硬化状のプリプレグを作成し、このプリプレグを所定枚数積層成形したのち硬化および焼成炭化処理することにより製造される。炭素繊維織布の種類には特に限定はなく、例えばポリアクリルニトリル系、レーヨン系、ピッチ系など各種の炭素繊維からなる平織、朱子織、綾織などの織布を使用することができる。また、マトリックス樹脂液としては炭化残留率の高いフェノール系、フラン系などの液状熱硬化性樹脂、タールピッチ、フェノール変性タールピッチなどの熱可塑性物質が用い

られる。

【0012】上記のC/C複合基材を作製する過程において、最外層部（最上層および最下層）に位置するプリプレグを、内部のプリプレグ層よりフィラメント数の多いトウで編組した炭素繊維織布を用いて積層することが本発明の主要な要件となる。通常、炭素繊維織布は炭素繊維のフィラメント（単繊維）を1000～15000本束ねたトウを編組して製造されるが、トウを形成するフィラメント数によって布目その他の編組状態が相違する。本発明においては、積層するプリプレグ層のうち、最上層および最下層のプリプレグ中に複合する炭素繊維織布を、内部に積層するプリプレグ中に複合する炭素繊維織布よりもフィラメント数の多いトウにより編組した相対的に布目の大きい織布により構成する。この場合のフィラメント数の相違は、最外層部のプリプレグにおける炭素繊維トウのフィラメント数を内部のプリプレグにおける炭素繊維トウのフィラメント数の2倍以上であることが好ましく、2倍未満ではコンバージョン法によるSiC層の形成をC/C複合基材の表層部のみに形成することができなくなる。なお、最外層部に積層するプリプレグは1～2層でよい。

【0013】積層状態で重ね合わせたプリプレグは、モールド中で熱圧成形して平板状、曲板状など所望形状の成形体としたのち、マトリックス樹脂を完全に加熱硬化し、ついで常法に従い非酸化性雰囲気下で1000～2000℃の温度に加熱して焼成炭化する。このようにして作製されたC/C複合基材は、コンバージョン法によりSiC被膜の被覆を行う。

【0014】コンバージョン法によるSiC被膜の形成は、次の操作で行われる。まず、石英、珪石、珪砂等のSiO₂、含有物質を10～500μmに粉碎した珪素源とコークス、ピッチ、黒鉛、カーボンブラック等を10～500μmとした炭素源とを機械的混合装置により十分に混合して均一な混合物としたのち、黒鉛のような耐熱性材料で構成された反応容器に入れる。珪素源と炭素源の配合割合は混合する各粉末の表面積を考慮して決定されるが、通常SiO₂：Cの重量比率で1：1～5：1の範囲になる組成に配合される。

【0015】上記の反応容器を密閉加熱炉内に設置し、C/C複合基材を反応容器内の混合粉末中に埋没するか、反応容器の近傍にセットした状態で、系内を非酸化性雰囲気中に保持しながら1600～2000℃の温度に加熱処理する。処理過程で珪素源と炭材の加熱還元反応により発生したSiOガスは、C/C複合基材の表面部からC/C基材の炭素と反応してSiCに転化しながら内部に浸透拡散しC/C基材の表層部に傾斜機能組織のSiC被膜層が形成される。

【0016】本発明によれば、コンバージョン法でC/C複合基材の表面にSiC被覆層を形成するに際し、C/C複合基材として最外層部（最上層および最下層）に

位置するブリブレグを、内部のブリブレグ層よりフィラメント数の多いトウで編組した炭素繊維織布を用いて積層した複合組織として構成しているから、最外層部に介在する炭素繊維織布の布目は内部層のそれに比べて大きくなっており、この関係で焼成炭化後の組織は最外層部において相対的にマトリックス樹脂から転化した炭素部分が多く偏在する複合状態を呈する。

【0017】このようなC/C基材をコンバージョン法によりSiOガスと接触させてSiC化すると、炭素繊維に比較してSiC化反応し易いマトリックス樹脂の炭化部分からSiC化が進行し、上下の最外層部が優先的にSiC層に転化する。同時に、一部のSiOガスは内部に浸透拡散して内部層まで楔を打ち込んだような状態にSiCへ転化する。このようなSiC化作用により、C/C複合基材の内部組織までSiC化する現象が効果的に抑制され、表層部のみが完全にSiC層により被覆されるとともに、該SiC層から内層に向かって形成された楔状のSiCがアンカー効果（投錨効果）を発揮して強固に結合する。したがって、C/C複合基材の材質劣化を伴うことなく、常に安定強固な耐酸化性SiC被膜の形成が可能となる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して具体的に説明する。

【0019】実施例1

(1)C/C基材の作製

ポリアクリルニトリル系高強度高弾性タイプの炭素繊維トウ（フィラメント数3000本）を編組した平織炭素繊維織布〔東レ（株）製〕に、マトリックス樹脂としてフェノール樹脂初期縮合物〔大日本インキ化学工業（株）製〕を均一に塗布し48時間風乾してブリブレグシートを作成した。このブリブレグシートを上下方向に16枚重ねて積層し、その上下（最外層）面にフィラメント数6000本の炭素繊維トウを用いたほかは同一の方法で作成したブリブレグシートを各1枚積層して200×200mmのモールドに入れ、加熱温度110℃、加圧圧力20kg/cm²の条件で熱圧成形した。この成形体をモールドから取り出し250℃の温度に加熱して完全に硬化したのち、窒素雰囲気中に保持された焼成炉に移し5℃/hrの昇温速度で1000℃まで加熱し、この温度に5時間保持して焼成炭化した。ついで、得られたC/C材に前記と同一のフェノール樹脂初期縮合物を圧力7kg/cm²で再度加圧含浸し、前記と同様に焼成処理する工程を3回反復したのち、最終的に2000℃の温度により焼成してC/C複合基材を作製した。作製されたC/C複合基材（200mm×200mm×4.5mm）の炭素繊維体積含有率（VF）は65%、高密度は1.65g/ccであった。

【0020】(2)SiC被膜層の形成

粒径40～500μmの珪砂粉末と同粒径範囲の黒鉛粉

末をモル比2:1の比率になるように配合し、攪拌混合器を用いて均質に混合した。混合粉末を黒鉛坩堝に入れ、その上部にC/C複合基材をセットした。この黒鉛坩堝を電気炉内に移し、内部をアルゴンガスで十分に置換したのち50℃/hrの昇温速度で1900℃まで加熱し、2時間保持してC/C複合基材の表層部にコンバージョン法による傾斜機能を有するSiCの被膜層を形成した。

【0021】(3)ガラスシール層の形成

さらに、SiC被膜層の微細クラックをシールするために、下記の方法によりB₂O₃-SiO₂ガラス質被膜を被覆し、ガラスシールを施した。Si(OC₂H₅)₄をNH₄OHの塩基性領域で加水分解するアルコキシド法により得られるSiO₂微粒子サスペンション中に前記SiC被膜層を形成したC/C複合基材を浸漬し、減圧下に含浸した。風乾後、SiO₂微粒子サスペンションを塗布、風乾する操作を3回反復し、100℃で乾燥してSiO₂からなる被覆層を形成した。次いで、このC/C基材をB(OC₂H₅)₃溶液中に投入して減圧含浸を施し、一昼夜風乾して空気中の水分により加水分解したのち100℃で乾燥し、更に500℃の温度で熱処理してB₂O₃ガラス層に転化した。次に、Si(OC₂H₅)₄を塩酸溶液中で加水分解して得られるSiO₂ガラス前駆体溶液中に、上記C/C基材を投入し減圧含浸を行い100℃で乾燥した。処理後のC/C基材を再度B(OC₂H₅)₃溶液中に投入し、減圧含浸したのち一昼夜風乾して空気中の水分により加水分解した。100℃で乾燥後、アルゴン雰囲気下に800℃の温度で加熱処理してB₂O₃-SiO₂のガラス質被膜を形成した。

【0022】(4)特性の評価

このようにして製造したSiC被膜を形成したC/C複合材について、次の方法によりSiC被膜の膜厚、SiC被膜層のアンカー部の深さを測定してその結果を表1に、またC/C複合材の曲げ強度および耐酸化性試験を行い、その結果を表2に示した。

①SiC被膜の膜厚：SiC被膜を形成したC/C複合材の一部をダイヤモンドカッターで切断し、その断面をSEMにより観察して測定した。

②SiC被膜層のアンカー部の深さ：SiC被膜を形成したC/C複合材の一部をダイヤモンドカッターで切断し、その断面をSEMによりSiC被膜の下層に存在するSiCと炭素の混合物層を観察し、XMAによりSiの濃度分布を測定してSiCと炭素の混合物層の深さから求めた。

③曲げ強度：150×12.5×4mmの試験片について支点間距離64mm、クロスヘッドスピード6mm/minの条件で3点曲げ強度を測定した。

④耐酸化性試験：SiC被膜を形成したC/C複合材を大気中に保持された電気炉に入れ、1400℃の温度に

30分間保持したのち室温まで自然冷却した。この操作を10回繰り返して行い、この熱サイクルにおけるC/C複合材の重量減少率とSiC被膜層の状況を観察した。

【0023】実施例2～5

内部に積層するプリプレグシートおよび上下（最外層）面に積層するプリプレグシートをフィラメント数の異なる炭素繊維トウを編組した炭素繊維織布を用いて作成したほかは実施例1と同一の方法でC/C複合基材を作製した。なお、実施例4では上下（最外層）面に各2枚のプリプレグシートを積層した。これらのC/C複合基材について実施例1と同一の方法によりSiC被膜層の形成およびガラスシールを行い、得られたSiC被膜を形成したC/C複合材について実施例1と同一の方法によ*

り特性の評価を行ってその結果を表1、表2に併載した。

【0024】比較例1～4

フィラメント数が同じ炭素繊維トウを編組した炭素繊維織布を用いて作成したプリプレグシートを積層してC/C複合基材を作製したほかは実施例1と同一の方法によりSiCの被膜層の形成およびガラスシールを行った。得られたSiC被膜を形成したC/C複合材について実施例1と同一の方法により特性の評価を行ってその結果を表1、表2に併載した。なお、耐酸化性試験は耐酸化被膜層が剥離したため試験を行なわなかった。

【0025】

【表1】

例No.	プリプレグシートの フィラメント数（本）		C/C基材		SiC被 膜の膜厚 （μm）	SiC被 膜のアン カー部深 さ（μm）
	内部 *	最外層部 *	嵩密度 （g/cm ³ ）	Vf （%）		
実施例1	3000（16）	6000（各1）	1.65	65	220	70
実施例2	1000（16）	6000（各1）	1.68	66	210	58
実施例3	1000（16）	3000（各1）	1.69	66	180	40
実施例4	3000（16）	6000（各2）	1.64	65	240	80
実施例5	3000（16）	9000（各1）	1.67	65	240	82
比較例1	3000（16）		1.67	66	200	20
比較例2	3000（18）		1.66	66	220	26
比較例3	1000（18）		1.69	67	150	12
比較例4	1000（18）		1.68	67	225	19

注）*（ ）内は積層したプリプレグシートの枚数である。

【0026】

40 【表2】

例No.	曲げ強度 (MPa)	耐酸化試験結果	
		重量減少率 (%)	SiC被膜の状況
実施例 1	225	5.5	変化なし
実施例 2	234	5.3	変化なし
実施例 3	236	7.6	耐酸化被膜に若干の浮きあり
実施例 4	232	5.3	変化なし
実施例 5	230	6.8	耐酸化被膜に若干の浮きあり
比較例 1	165	——	ヒートサイクル8回目で剥離
比較例 2	226	——	ヒートサイクル9回目で剥離
比較例 3	232	——	ヒートサイクル6回目で剥離
比較例 4	218	——	ヒートサイクル8回目で剥離

【0027】表1から、実施例のSiC被膜層は比較例のSiC被膜層に比べて被膜の下層にSiCと炭素の混合物層が深く存在し、かつSiCが楔状に形成されているためにアンカー効果が大きいことが判る。その結果、表2に示すように耐酸化性試験では比較例のSiC被膜はいずれもヒートサイクル9回目以内で剥離が生じているのに対して、実施例のSiC被膜は実施例3、5に若干浮きが認められたばかりはいずれも良好で重量減少率も少なく、優れた耐酸化性能を示している。さらに、SiC被膜の形成に伴うC/C複合材の強度低下も少なく、高位の材質強度を有することが認められる。

【0028】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によればC/C基材面にコンバージョン法によりSiC被膜を形成する場合に、最外層部に位置するブリブレッグを内部のブリブレッグ層よりフィラメント数の多いトウで編組した炭素繊維織布を積層した複合組織のC/C複合材を基材として用いることにより、アンカー効果の大きいSiC被膜を安定強固に被覆形成することが可能となる。したがって、高温酸化性雰囲気中に晒されても剥離することなく高度の耐酸化性能を保持することができ、さらにC/C複合材の材質強度の減退も抑制されるので、耐酸化性C/C複合材の製造方法として極めて有用である。